Geoquímica de Tierras Raras y su aplicación en estudios paleoambientales

Biól. Edwin Aldrin Juárez Aguilar
Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

Dr. Juan Francisco Sánchez Beristain
Museo de Paleontología, Facultad de Ciencias, UNAM

Agradecimientos: Proyecto PAPIIT-IN116417

CC BY | CC BY SA | CC BY NC SA

CONTENIDOS

¿Qué son las Tierras Raras o *REE*?

¿Qué aplicaciones tienen las REE?

Geoquímica de REE en carbonatos

Procesamiento de los datos

¿Qué es un patrón REE+Y?

¿Cómo se calculan las anomalías de las REE+Y?

¿Qué significado paleoambiental representan dichas anomalías?

Agradecimientos

Referencias

Cibergrafía

¿Qué son las Tierras Raras o *REE*?

Los elementos de tierras raras (por sus siglas en inglés: *Rare Earth Elements*) es un grupo de 17 elementos que comprende el itrio (Y), el escandio (Sc) y el grupo de los Lantánidos. Dentro de este último están los elementos con número atómico del ^{57}La hasta ^{71}Lu (Fig. 1).

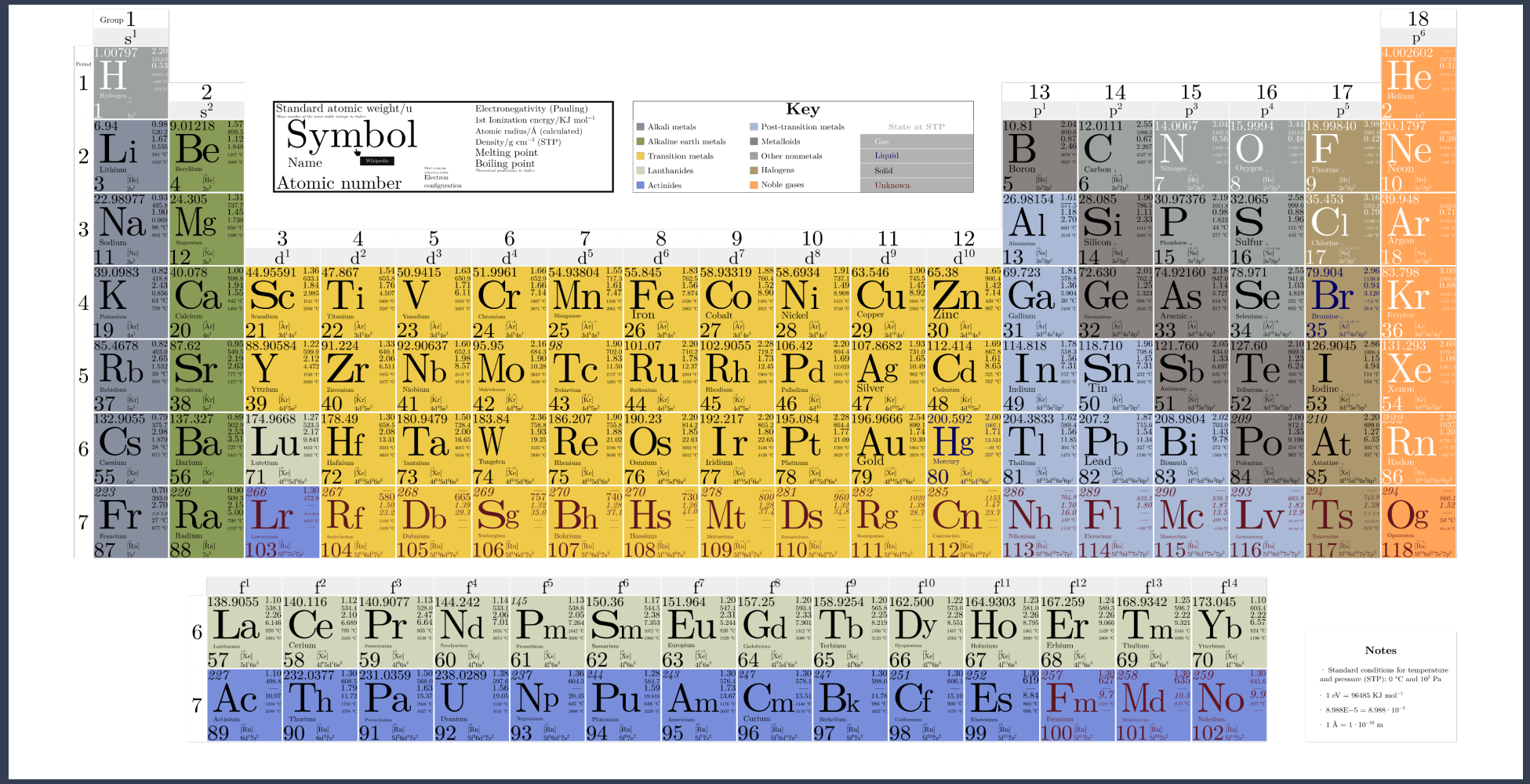

Figura 1. Tabla periódica de los elementos. Fuente: Dolgoruki, 2019 (CC BY-SA 4.0).

De acuerdo con el comportamiento geoquímico y la naturaleza del grupo de las REE, existen dos elementos que no se consideran en estudios con fines paleoambientales. Estos son: 1) el prometio, el cual es un elemento radioactivo que no presenta isótopos estables y no ocurre de manera natural (Marinsky *et al*., 1947); y 2) el escandio que presenta un comportamiento geoquímico más similar a los elementos de transición ferromagnesiana (e.g. Fe, V, Cr, Ni, Co) que a los propios lantánidos (Voncken, 2016).

¿Por qué los elementos son agrupados en REE?

Las REE pueden ocurrir en un estado trivalente en la naturaleza y sus radios iónicos disminuyen a medida que aumenta el número atómico (Tabla 1); esto es conocido como “contracción de lantánidos” (Migaszewski y Galuszka, 2015).

El grupo de las REE se divide en:

- Tierras raras ligeras (*Light Rare Earth Elements*) y,
- Tierras raras pesadas (*Heavy Rare Earth Elements*).

TABLE 1 Símbolos químicos, números atómicos, configuraciones electrónicas y estados de oxidación de los elementos de tierras raras.

Grupo	Elemento	Símbolo	Número atómico	Configuración	Estados de oxidación
Tierras raras pesadas	Escandio	Sc	21	$[Ar]4s^2 3d^1$	3
	Itrio	Y	39	$[Kr]5s^2 4d^1$	3
Tierras raras ligeras	Lantano	La	57	$[Xe]6s^2 5d^1$	3
	Cerio	Ce	58	$[Xe]4f^1 6s^2 5d^1$	3,4
	Praseodimio	Pr	59	$[Xe]4f^3 6s^2$	3,4
	Neodimio	Nd	60	$[Xe]4f^4 6s^2$	3
	Prometio*	Pm	61	$[Xe]4f^5 6s^2$	3
	Samario	Sm	62	$[Xe]4f^6 6s^2$	3,2
Tierras raras pesadas	Europio	Eu	63	$[Xe]4f^7 6s^2$	3,2
	Gadolinio	Gd	64	$[Xe]4f^7 6s^2 5d^1$	3
	Terbio	Tb	65	$[Xe]4f^9 6s^2$	3,4
	Disprosio	Dy	66	$[Xe]4f^{10} 6s^2$	3
	Holmio	Ho	67	$[Xe]4f^{11} 6s^2$	3
	Erbio	Er	68	$[Xe]4f^{12} 6s^2$	3
	Tulio	Tm	69	$[Xe]4f^{13} 6s^2$	3,2
	Iterbio	Yb	70	$[Xe]4f^{14} 6s^2$	3,2
	Lutecio	Lu	71	$[Xe]4f^{14} 6s^2 5d^1$	3

*Radioactivo

Tabla 1. Símbolos químicos, números atómicos, configuración electrónica y estados de oxidación de los elementos de tierras raras. Fuente: modificado de Vaeisaenen, 2015.

¿Qué aplicaciones tienen las REE?

Por un lado, el mercado emplea las REE en: catalizadores, industria del vidrio, metalurgia, aleación de baterías, cerámica, imanes permanentes, etc. (Fig. 2).

Por otro lado, las REE también pueden ser utilizadas como proxies en estudios geológicos.

Por definición, un proxy es una evidencia indirecta de los climas o ambientes del pasado preservados en archivos naturales [e.g. sedimentos marinos y terrestres (Fig. 3), anillos de crecimiento de árboles o corales (Fig. 4), núcleos de hielo (Fig. 5), entre otros] (Gornitz, 2009).

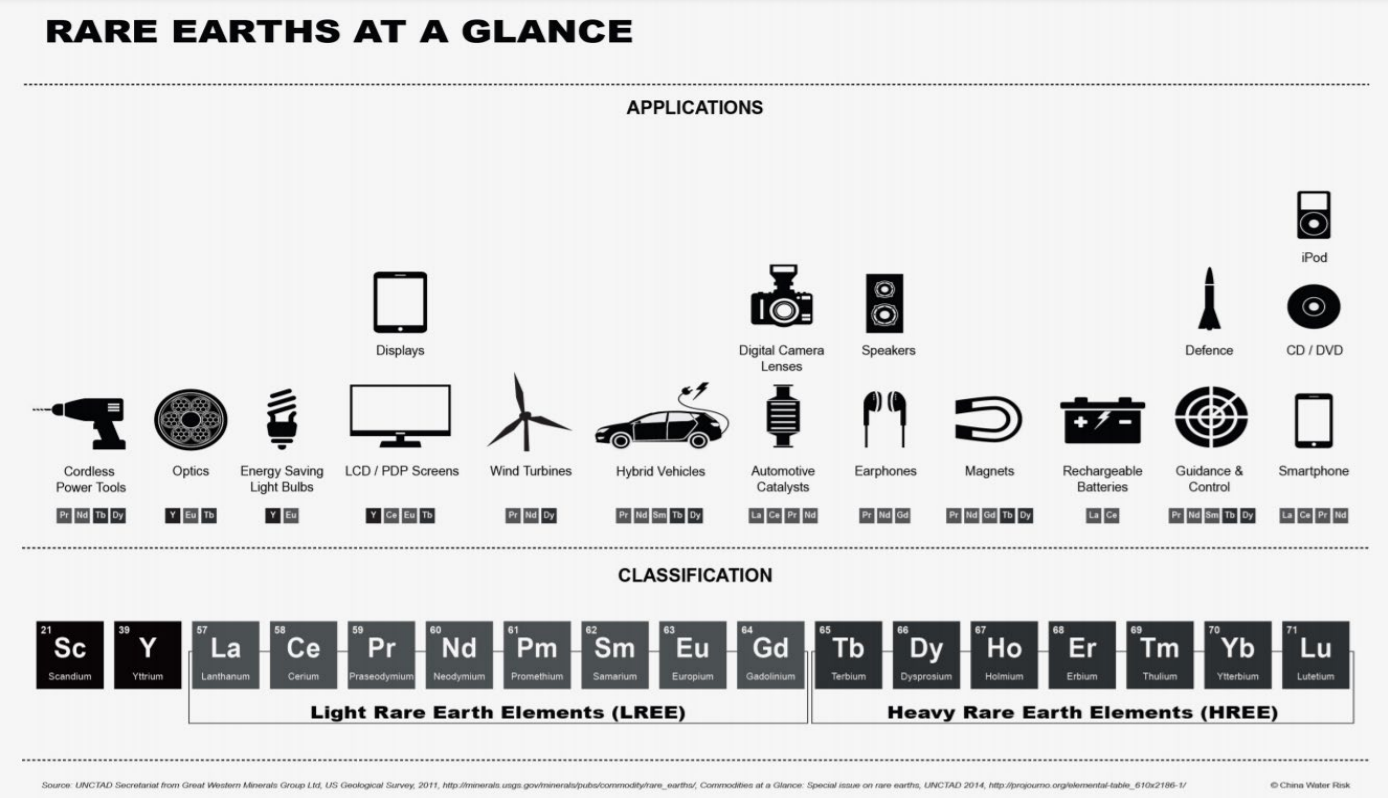

Figura 2. Aplicaciones más comunes para las REE. Fuente: Liu, 2016.

Figura 3. Núcleo completo del fondo marino. Fuente: Wessex Archaeology, 2010 (CC BY-NC-SA 2.0).

Figura 4. Anillos de árbol de *Taxodium distichum* (ciprés calvo). Fuente: James St. John, 2012 (CC BY 2.0).

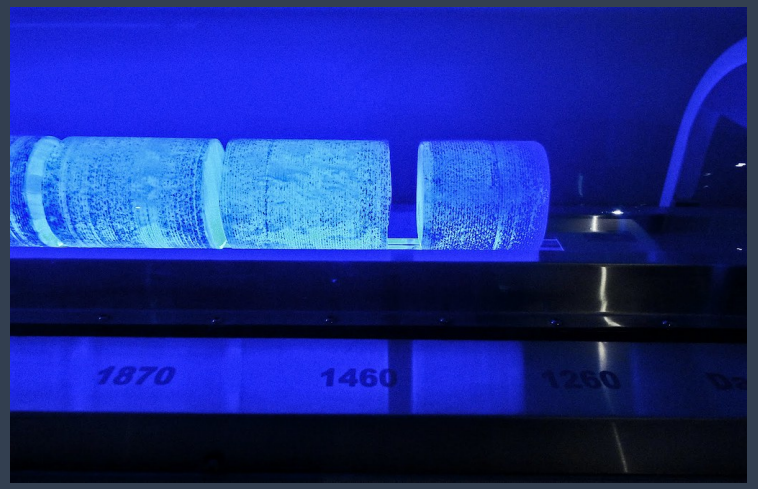

Figura 5. Núcleo de hielo. Fuente: Tasmanian.Kris, 2013 (CC BY-NC-SA 2.0).

Geoquímica de REE en carbonatos

Los elementos de tierras raras que se utilizan en el análisis de carbonatos son: ^{89}Y, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{146}Nd, ^{169}Sm, ^{53}Eu, ^{157}Gd, ^{159}Tb, ^{163}Dy, ^{165}Ho, ^{166}Er, ^{169}Tm, ^{172}Yb y ^{175}Lu.

El método analítico más usado en el análisis de las REE en muestras de carbonatos es la Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo por Ablación Láser (por sus siglas en inglés *LA-ICP-MS*: *Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*) (Fig. 6).

Esta técnica permite determinar el contenido elemental (e.g. elementos mayores, menores y trazas) de una muestra, ya sea en concentraciones de ppm o incluso de ppb.
El estudio se centra en carbonatos en virtud de su característico comportamiento en estos, además de que no existen recursos relativos a estos reservorios. Son más abundantes los estudios en rocas ígneas, en donde revelan cuestiones relativas a la génesis de las mismas y a la dinámica de los minerales que éstas contienen.

¿Cómo se analizan dichas muestras?

Existen dos estrategias para analizar una muestra:

1) Barrido: en la cual se determina la abundancia elemental a lo largo de la muestra.

2) Puntual: en esta se analiza el contenido elemental a profundidad en una región de interés.

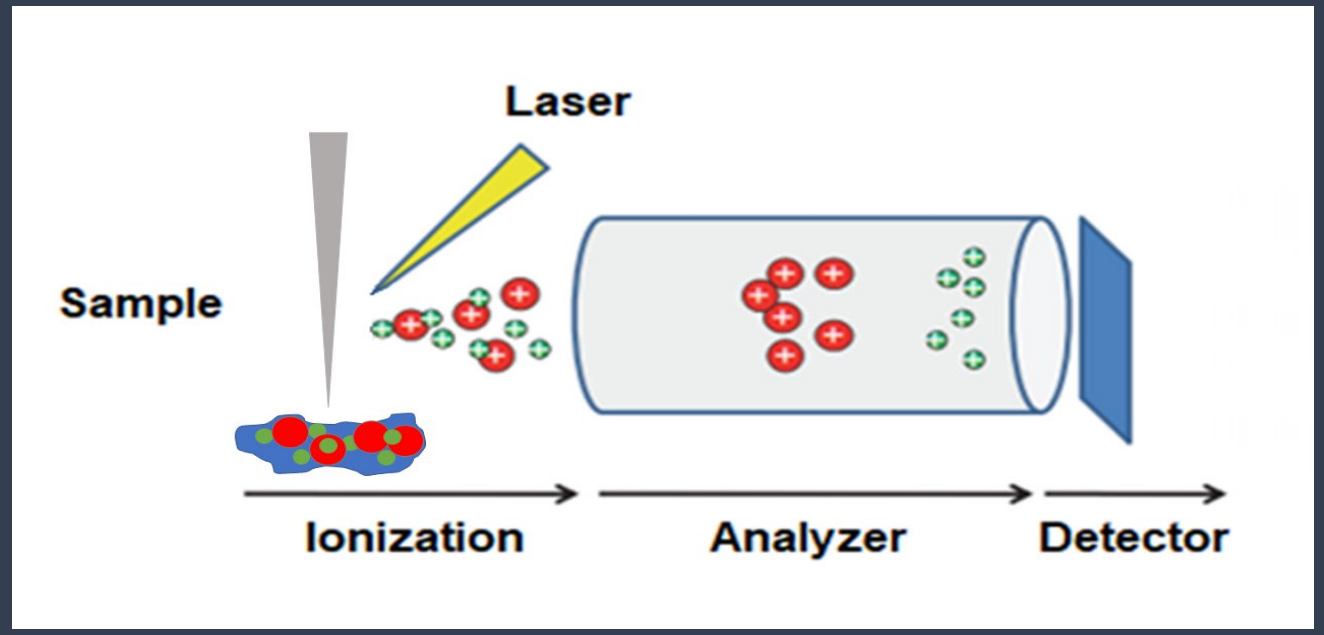

Figura 6. Esquema simple del LA-ICP-MS. Fuente: Croxatto, Prod'hom y Greub, 2016 (CC BY-SA 4.0).

Procesamiento de los resultados

Además de medir en una muestra la abundancia de las REE+Y también se miden las concentraciones de elementos como el Zr, Al, Ti, Fe y P; esto, con la finalidad de identificar si durante el depósito de los sedimentos ocurrió contaminación por terrígenos y/o fosfatos. De presentarse altas abundancias de los elementos anteriormente mencionados significa que las muestras estuvieron sometidas a alteraciones, por lo que, esto puede resultar en interpretaciones erróneas.

¿Qué prosigue una vez que se han identificado datos libres de contaminantes?

Los resultados se normalizan con los valores del estándar PAAS de Mc Lennan (1989). Es decir, se dividen los promedios de cada REE+Y con sus respectivos valores del PAAS de la Tabla 2.

Los datos resultantes se grafican en escala logarítmica y se obtienen patrones REE+Y (Ver Figura 7).

pero, ¿qué es un patrón REE+Y?

Elementos	PAAS (ppm)
La	38.2
Ce	79.6
Pr	8.83
Nd	33.9
Sm	5.55
Eu	1.08
Gd	4.66
Tb	0.774
Dy	4.66
Y	27.0
Ho	0.991
Er	2.85
Tm	0.405
Yb	2.82
Lu	0.433

Tabla 2. Valores de PAAS (Mc Lennan, 1989) para rocas sedimentarias. Fuente: modificado de Madhavaraju *et al.*, 2012.

¿Qué es un patrón REE+Y?

Es una representación gráfica del comportamiento de las REE+Y de una muestra en donde se distinguen anomalías positivas y negativas (Fig. 7). El análisis de estas determinará cierto tipo de condiciones de depósito (e.g. condiciones redox, presencia/ausencia de material terrígeno, hidrotermalismo, influencia de aguas marinas o dulces).

Una anomalía se entiende como cualquier desviación de una línea recta una vez realizado el proceso de normalización. Las anomalías positivas tendrán valores >1 y las negativas valores <1.

Los cálculos de los valores de las anomalías de algunas REE+Y se muestran en la siguiente diapositiva.

Figura 7. Ejemplo de patrón normalizado REY/PAAS sin escala logarítmica (izquierda) y patrón normalizado con escala logarítmica (derecha). La razón de colocar el itrio (Y) en dicha posición es debido a que presenta un comportamiento químico similar con el Dy y el Ho.

¿Cómo se calculan las anomalías de las REE+Y?

A) El método para realizar el gráfico de discriminación de las anomalías de La y Ce (Fig. 8) se emplea utilizando las siguientes fórmulas (normalizadas; propuestas por Bau y Dulski, 1996):

$$Pr/Pr^* = (Pr_{muestra}/Pr_{PAAS}) / \{0.5(Ce_{muestra}/Ce_{PAAS}) + 0.5(Nd_{muestra}/Nd_{PAAS})\}$$

$$Ce/Ce^* = (Ce_{muestra}/Ce_{PAAS}) / \{0.5(La_{muestra}/La_{PAAS}) + 0.5(Pr_{muestra}/Pr_{PAAS})\}$$

B) El Eu además de presentar un estado de oxidación trivalente, también puede ocurrir en un estado +2 en ambientes altamente reductores.

El agua marina puede presentar ligeras anomalías positivas de Eu y estas se calculan con la siguiente fórmula:

$$Eu_{SN}/Eu^*_{SN} = 2*[Eu]_{SN} / [Sm]_{SN} + [Gd]_{SN}$$

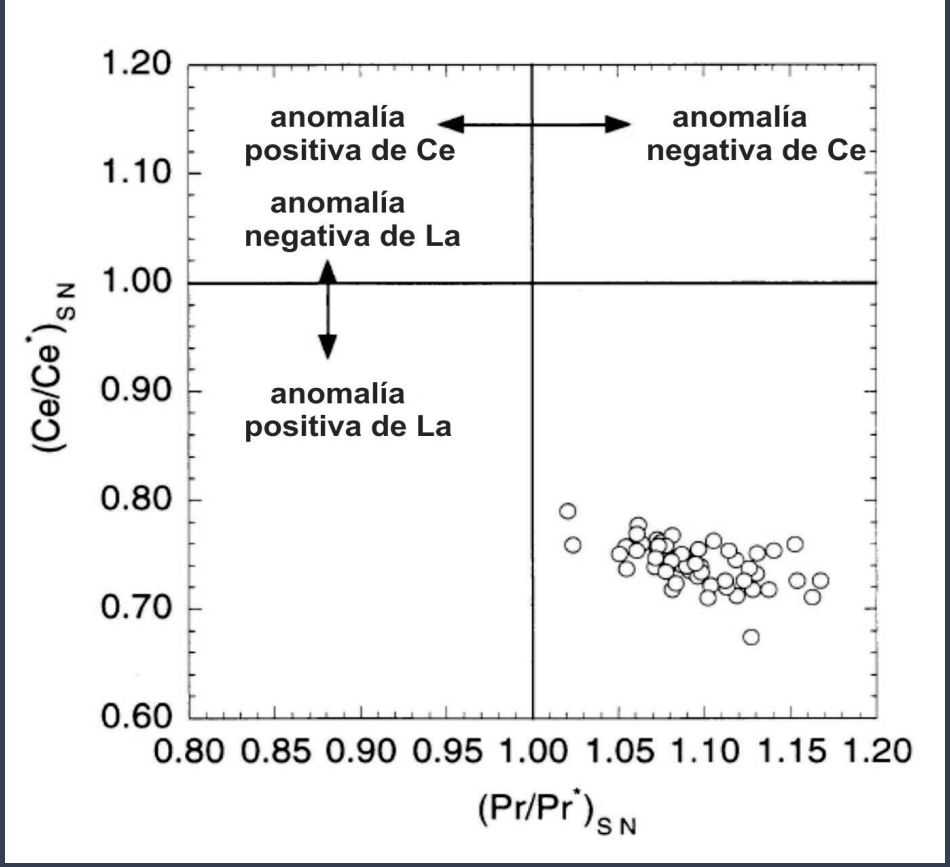

Figura 8. Patrón normalizado de Pr/Pr* versus Ce/Ce* (Bau y Dulski, 1996). Este gráfico discrimina entre las anomalías de La y Ce, las cuales pueden estar presentes en agua de mar reciente. Fuente: modificado de Webb y Kamber, 2000.

Los subíndices "SN" son las abundancias normalizadas de cada REE+Y

¿Cómo se calculan las anomalías de las REE+Y?

C) Los patrones REE+Y pueden presentar anomalías relacionadas con condiciones óxido-reducción. Tal es el caso del Ce, el cual puede ocurrir en estados de oxidación +3 y +4.

Existen dos fórmulas para calcular las anomalías de Ce. La propuesta por Bau y Dulski (1996) es la que se muestra a continuación:

1) $Ce_{SN}/Ce^*_{SN} = 2*[Ce]_{SN} / [La]_{SN} + [Pr]_{SN}$

Sin embargo, el comportamiento del La puede exagerar la anomalía de Ce. Por lo que, una manera más apropiada de calcular las anomalías de Ce (evadiendo comparar con La) es con la siguiente fórmula (propuesta por Lawrence *et al*., 2006):

2) $Ce_{SN}/Ce^*_{SN} = [Ce]_{SN} / ([Pr]_{SN})^2 / [Nd]_{SN}$

D) Para calcular las anomalías de Gd se utiliza la siguiente fórmula (propuesta por Bau y Dulski, 1996):

$Gd/Gd^* = Gd_{SN} / (0.5Eu + 0.5Tb)$

E) La determinación de los valores de la proporción Y/Ho se obtienen dividiendo los valores de Y entre los de Ho sin normalizar.

Los subíndices “SN” son las abundancias normalizadas de cada REE+Y

¿Qué significado paleoambiental representan dichas anomalías?

A) Discriminación de las anomalías de La y Ce:

En el gráfico de Pr/Pr* vs Ce/Ce* se pueden identificar aquellas muestras que tuvieron una influencia marina, lo cual está determinado por relación de La positivo y Ce negativo (Fig. 8); esta relación es característica de aguas marinas recientes (Tostevin *et al*., 2016).

B) Anomalías positivas de Eu:

Si se presentan anomalías significativas de Eu (e.g. valores >1.5) significa que las muestras a analizar estuvieron bajo la interacción de un aporte hidrotermal (Webb y Kamber, 2000; Meyer *et al*., 2012).

C) Anomalías de Ce:

Otra manera de corroborar el comportamiento de las anomalías de Ce es utilizando las fórmulas propuestas por Bau y Dulski (1996) y Lawrence et al. (2006). Anomalías negativas indican características oxidantes y anomalías positivas indican condiciones reductoras.

D) Anomalías de Gd y su relación con el Tb:

A pesar que el Gd se utiliza más para determinar contaminación antropogénica (e.g. residuos por resonancia magnética), también suele emplearse en la identificación de condiciones marinas utilizando la relación de Gd positivo y Tb negativo (De Baar *et al*., 1985).

E) Proporción Y/Ho:

Valores condríticos en un rango de 20 – 35 representan cercanía de la cosa con influencia de material detrítico (Bau *et al*., 1997; Tostevin *et al*., 2016).

Valores supercondríticos en un rango de 40-80 representan lejanía de la costa de condiciones exclusivamente marinas (Censi *et al*., 2007; Tostevin *et al*., 2016).

Valores por debajo de 20 representan aporte de agua dulce (Johannesson *et al*., 2006; Zhao *et al*., 2009).

Agradecimientos

- Al proyecto DGAPA PAPIIT IN 116417 [Geoquímica (análisis de elementos mayores, menores, traza y tierras raras) del Miembro Medio de la Formación Tlayúa (Cretácico Inferior, Albiano) en Tepexi de Rodríguez, Puebla, México] por el financiamiento otorgado.
- A la M. en F. P. Anabel Bieler Antolín (Laboratorio de Microcine de la Facultad de Ciencias, UNAM)
- A la M. en C. Itzia Nieto López (Museo de Paleontología, Facultad de Ciencias, UNAM).

Referencias

Bau, M. y Dulski, P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research* 79, 37-55.

Bau, M., Möller, P. y Dulski, P. 1997. Yttrium and lanthanides in Eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling. *Marine Chemistry 56*, 123-131

Censi, P., Zuddas, P., Larocca, D., Saiano, F., Placenti, F. y Bonanno, A. 2007. Recognition of water masses according to geochemical signatures in the Central Mediterranean sea: Y/Ho ratio and rare earth element behaviour. *Chemistry and Ecology* 23(2), 139-155.

De Baar, H. J. W., Brewer, P. G. y Bacon, M. P. 1985. Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1961-1969.

Gornitz, V. 2009. *Paleoclimate proxies, an introduction, En: Encyclopedia of World Climatology* (pp. 564-571). Springer, Netherlands.

Johannesson, K. H., Hawkins, J. D. L. y Cortés, A. 2006. Do Archean chemical sediments record ancient seawater rare earth element patterns? *Geochimica et Cosmochimica Acta 70*, 871-890.

Lawrence, M., Greig, A., Collerson, K. y Kamber, B. 2006. Rare Earth Element and Yttrium Variability in South East Queensland Waterways. *Aquatic Geochemistry* 12, 39-72.

Madhavaraju, J. y González-León, C. M. 2012. Depositional conditions and source of rare earth elements in carbonate strata of the Aptian-Albian Mural Formation, Pitaycachi section, northeastern Sonora, Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 29(2), 478-491.

Marinsky, J. A., Glendenin, L. E. y Coryell, C. D. 1947. The chemical identification of radioisotopes of Neodymium and of a element 61. *Journal of the American Chemical Society* 69(11), 2781-2785.

McLennan, S. M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 21, 169-200.

Meyer, E.E., Quicksall, A.N., Landis, J.D., Link, P.K. y Bostick, B.C. 2012. Trace and rare earth elemental investigation of a Sturtian cap carbonate, Pocatello, Idaho: evidence for ocean redox conditions before and during carbonate deposition. Precambrian Res. 192–195, 89–106.

Migaszewski, Z. M. y Galuszka, A. 2015. The Characteristics, Ocurrence, and Geochemical Behaviour of Rare Earth Elements in the Environment: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45, 429-471.

Tostevin, R., Shields, G. A., Tarbuck, G. M., He, T., Clarkson, M. O. y Wood, R. A. 2016. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology* 438, 146-162.

Voncken, J. H. L. 2016. The Rare Earth Elements – A Special Group of Metals. In Voncken, J. H. L. (ed). *The Rare Earth Elements: An Introduction*. Springer. Netherlands. pp. 1-11.

Webb, G. y Kamber, B. 2000. Rare earth elements in Holocen reefal microbialites: A new shallow seawater proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(9), 1557-1565.

Zhao, Y. Y., Zheng,Y. F. y Chen, F. 2009. Trace element and strontium isotope constraints on sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China. *Chemical Geology 265*, 345-362.

Cibergrafía

"Complete seabed core" por Wessex Archaeology bajo licencia CC BY-NC-SA 2.0

"File:Periodic table CSCJ.svg" por Dolgoruki.es bajo licencia CC BY-SA 4.0

"File:Tip Enhanced Laser Ablation Sampling.png" por Carson Szot, Antony Croxatto, Guy Prod'hom & Gilbert Greub bajo licencia CC BY-SA 4.0

"Ice Core" por Tasmanian.Kris bajo licencia CC BY-NC-SA 2.0

Rare earths at a glance applications. Recuperado de: https://www.chinawaterrisk.org/research-reports/rare-earths-shades-of-grey-chinese-version/

Table 1. Rare Earth elements, their chemical symbols, atomic numbers, electronic ground state configurations, and usual oxidation states.17. Recuperado de: https://www.semanticscholar.org/paper/No-.-178-METHOD-DEVELOPMENT-FOR-DETERMINATION-AND-Vaeisaenen/80f75717394f8ba15e7d56e74abeee32b5bc3d48

"Tree rings in Taxodium distichum wood (bald cypress) 5" por James St. John bajo licencia CC BY 2.0